

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-30271

(P2002-30271A)

(43) 公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

C 0 9 K 3/14

5 5 0

C 0 9 K 3/14

5 5 0 C 3 C 0 5 8

5 5 0 E 5 F 0 4 3

5 5 0 Z

B 2 4 B 37/00

B 2 4 B 37/00

H

C 0 9 K 13/00

C 0 9 K 13/00

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-214510 (P2000-214510)

(22) 出願日

平成12年7月14日 (2000.7.14)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 松井 之輝

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 南幅 学

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

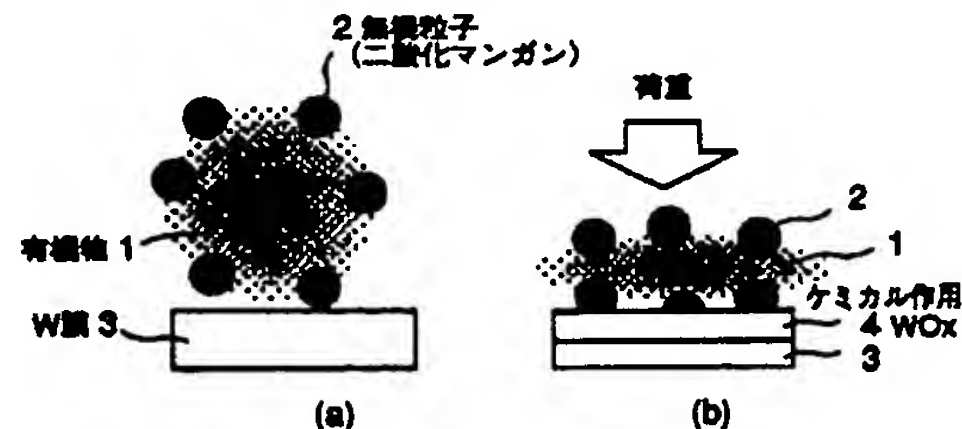
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 CMP用スラリーおよびその形成方法、ならびに半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低エロージョンかつ高オーバーポリッシングマージンのW-CMPを実現すること。

【解決手段】 CMP法を用いてW膜3を研磨する際に、スラリーとして、PMMA 1 (有機粒子) と二酸化マンガ ン2 (無機粒子) とが熱接着してなる研磨粒子を含むものを使用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】無機粒子と有機粒子とが熱接着してなる研磨粒子を含むことを特徴とするCMP用スラリー。

【請求項2】前記無機粒子は、酸化作用を有するものであることを特徴とする請求項1に記載のCMP用スラリー。

【請求項3】前記無機粒子は、二酸化マンガンをセリアであることを特徴とする請求項2に記載のCMP用スラリー。

【請求項4】酸化剤をさらに含み、かつ前記無機粒子は前記酸化剤の分解を促す触媒作用を有することを特徴とする請求項1に記載のCMP用スラリー。

【請求項5】前記無機粒子は、鉄、銀、ルテニウムまたはチタンを含む粒子であることを特徴とする請求項4に記載のCMP用スラリー。

【請求項6】請求項2または3に記載の無機粒子と、請求項3または4に記載の無機粒子とを含むことを特徴とする請求項1に記載のCMP用スラリー。

【請求項7】前記有機粒子は、メタクリル樹脂、または前記メタクリル樹脂と実質的に同じ硬度を有する、アルコール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂もしくはポリカーボネイト樹脂であることを特徴とする請求項1に記載のCMP用スラリー。

【請求項8】無機粒子と有機粒子とを粉体状態で混合し、メカノフュージョン現象を利用して前記無機粒子と前記有機粒子とが熱接着してなる研磨粒子を形成する工程と、前記研磨粒子を溶液中に添加する工程とを有することを特徴するCMP用スラリーの形成方法。

【請求項9】前記溶液中に、酸化剤をさらに添加することを特徴とする請求項8に記載のCMP用スラリーの形成方法。

【請求項10】前記酸化剤は、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、リン酸、硝酸または硝酸二アンモニウムセリウムであることを特徴とする請求項9に記載のCMP用スラリーの形成方法。

【請求項11】請求項1ないし7のいずれか1項に記載のCMP用スラリーを用いて、導電膜を研磨する工程を有することを特徴する半導体装置の製造方法。

【請求項12】前記導電膜は、Cu、Al、W、Ti、Mo、Nb、Ta、Ag、V、RuおよびPtからなる元素群から選ばれた金属からなる単層もしくは積層の金属膜、または前記元素群から選ばれた少なくとも一つの元素を主成分とする合金、窒化物、ホウ化物、酸化物もしくは混合物からなる膜であることを特徴とする請求項11に記載の半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の製造

分野で使用されるCMP用スラリーおよびその形成方法、ならびにCMP工程を有する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体装置の製造分野において、半導体装置の高集積化や、半導体素子の微細化に伴い、種々の微細加工技術が開発されている。その中でもCMP技術は、ダマシン配線を形成する上で欠かすことのできない重要技術となっている。

【0003】ダマシン配線をメタルCMPで形成する場合、スクラッチを回避しつつエロージョンを抑制することが最大の課題である。エロージョンの抑制のためには、硬質の研磨布を用い、かつオーバーポリッシングに対してマージンのあるCMP用スラリー（以下、単にスラリーという。）が必要である。

【0004】オーバーポリッシングのマージンを拡大するためには、荷重の変化をいかに効率よく被研磨基体である金属膜に伝達するかがキーとなる。すなわち、荷重の変化に対して敏感に研磨速度が応答するという、研磨速度の荷重依存性が高いCMP特性が求められる。

【0005】このようなCMP特性を実現する方法としては、有機粒子と無機粒子とを一体化したものを研磨粒子として含むスラリーを用いることが有効である。これは、研磨力の無い有機粒子の周りに無機粒子を凝集させ、有機粒子を無機粒子のアシスト粒子として利用するという方法である。

【0006】すなわち、有機粒子の持つ弾性によって荷重の変化が効率良く被研磨基体に伝わり、研磨速度の荷重依存性が高くなる。さらに、有機粒子の弾性によって、硬質の研磨布を用いてもスクラッチを回避することが可能となる。

【0007】従来技術では、無機粒子を含むスラリーと有機粒子を含むスラリーを混合し、ファンデルワース力あるいは静電気力を利用して両粒子を一体化させ、無機粒子と有機粒子との凝集体を形成していた。

【0008】しかしながら、この種の液体混合による方法では、粒子間の引力が不十分であるため、速い研磨速度が得られず、期待通りの大きな荷重依存性が得られないという問題があった。

【0009】さらに、静電気力を利用する場合にはさらに以下のような問題もある。静電気力を利用する場合、有機粒子の表面に電荷を持たせるために、帯電した官能基（例えば $\text{COO}^-$ ）を有機粒子の表面に導入する必要がある。一方、有機粒子と無機粒子を凝集させるためには両者は互いにその表面電荷が異符号でなければならない。このため、使用できる粒子種類およびスラリーのpH域に制限が生じてしまう。さらに、表面に官能基を導入した有機粒子は疎水部および親水部を有する界面活性粒子になり、スラリーの泡化が激しくなってしまうという問題がある。このため、スラリー供給が困難になる場

合が生じる。

【0010】また、各々のスラリー自体の不安定性が、一体化後のスラリーの特性に大きく影響する。このため、スラリーの制御が困難であるという問題があった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】 上述の如く、エロージョンの抑制およびオーバーポリッシングのマージンの拡大を実現する方法として、有機粒子と無機粒子とを一体化した研磨粒子を含んだスラリーを用いることが提案されていた。しかし、従来の液体混合による有機粒子と無機粒子との一体化の方法では、有機粒子と無機粒子との間の引力が弱く、期待通りのCMP特性が得られないという問題があった。

【0012】本発明は、上記事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、低エロージョンかつ高オーバーポリッシングマージンのCMPを実現するために有効なスラリーおよびその形成方法、ならびに低エロージョンかつ高オーバーポリッシングマージンのCMPを実現できるCMP工程を有する半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】 本願において開示される発明のうち、代表的なものの概要を簡単に説明すれば下記の通りである。

【0014】すなわち、上記目的を達成するために、本発明に係るスラリーは、無機粒子と有機粒子とが熱接着してなる研磨粒子を含むことを特徴とする。

【0015】また、本発明に係るスラリーの形成方法は、無機粒子と有機粒子とが熱接着してなる研磨粒子を実現するために、無機粒子と有機粒子とを粉体状態で混合し、メカノフュージョン現象を利用して両粒子を熱接着することを特徴とする。

【0016】また、本発明に係る半導体装置の製造方法は、本発明に係るスラリーを用いてCMPを行うことを特徴とする。

【0017】無機粒子と有機粒子とが熱接着してなる研磨粒子は、無機粒子と有機粒子とが従来方法で一体化された研磨粒子に比べて、無機粒子と有機粒子との間の引力が大きい。そのため、無機粒子と有機粒子とを一体化した研磨粒子を含むスラリーを用いたCMPにより本来得られるべき効果、すなわち低エロージョンかつ高オーバーポリッシングマージンのCMPを十分に享受できるようになる。

【0018】本発明の上記ならびにその他の目的と新規な特徴は、本明細書の記載および添付図面によって明らかになるであろう。

【0019】

【発明の実施の形態】 以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態（以下、実施形態という）を説明する。

【0020】（第1の実施形態） 本実施形態では、Wダ

マシン配線を形成する際に用いるW-CMP用スラリーについて説明する。本実施形態のW-CMP用スラリーの研磨粒子は、有機粒子であるPMMAと無機粒子である二酸化マンガンをそれぞれ粉体の状態で混合し（粉体混合し）、メカノフュージョン現象により両粒子を熱接着してなる、PMMAと二酸化マンガンの凝集体である。

【0021】このようなメカノフュージョン現象を用いた具体的な研磨粒子の製造方法を以下に述べる（図9参照）。まず、回転する容器21の内壁に遠心力により両粉体を固定させる。これらの粉体は中心軸に固定されたインナーピース22で瞬間的に圧密される。その後、この作用を受けた粉体はスクレーパ23によりかきとられる。これらのことが高速で繰り返されることにより圧密／せん断作用が活用されて粒子複合化処理がなされ、メカノフュージョン現象により両粒子が熱接着してなる凝集体が得られる。

【0022】このように粉体混合により形成したW-CMP用スラリーは、従来の液体混合により形成したW-CMP用スラリー、すなわち静電的引力またはファンデルワース力により有機粒子と無機粒子とを一体化してなる凝集体よりも、粒子間引力が強いものとなり、その結果として研磨速度、スラリー安定性およびスラリー供給に関してのCMP特性は向上する。図1に、本発明および従来のスラリーについて、上記CMP特性の良否についてまとめたものを示す。

【0023】また、荷重依存性に関しては、図2（a）に示すように、低荷重の場合、PMMA 1と二酸化マンガ2との凝集体は変形せず、二酸化マンガ2はほとんどW膜3に作用しない。W膜3は酸化されない非常に硬い膜であるため、酸化が起これないとW膜3の研磨はほとんど進行しない。

【0024】一方、高荷重の場合、図2（b）に示すように、PMMA 1が弾性変形を起こし、多くの二酸化マンガ2がCu膜3に作用し、二酸化マンガ2がCu膜3との相互作用は大きくなる。このとき、二酸化マンガ2の酸化作用により非常に脆弱な酸化膜（WO<sub>x</sub>膜）4がW膜3の表面に形成されるとともに、砥粒でもある二酸化マンガ2によって酸化膜4が除去される。その結果、十分に速い研磨速度でW膜3の研磨が進行する。

【0025】本実施形態のW-CMP用スラリーは、PMMAと二酸化マンガ2とが熱接着により強く接着しているため、粒子間引力は大きい。そのため、本実施形態のW-CMP用スラリーを用いたCMPは、従来の混合液体による粒子間引力が小さいW-CMP用スラリーを用いたCMPに比べて、W膜に荷重を効率的に伝えることができる。

【0026】その結果、高荷重では二酸化マンガ2の酸化作用（ケミカル作用）がW膜に効果的に働くために、

10

20

30

40

50



図3に示すように、従来よりも研磨速度が速く、かつ従来よりも荷重依存性が大きなCMPを実現することが可能となる。これにより、図4に示すように、本発明によれば、配線幅の大きさに関係なく、オーバーポリッシュ時のエロージョン（ディッシング+シニング）を従来よりも抑制することが可能となる。すなわち、エロージョンのオーバーポリッシュマージンを拡大することが可能となる。

【0027】また、有機粒子と無機粒子とを粉体状態で混合するため、液体混合の場合のようなpH制限がなく、かつ任意の有機粒子と無機粒子との組み合わせが可能である。

【0028】さらに、液体混合の場合のような個々のスラリーの不安定性の影響を受けない。その結果、スラリーの制御性が向上し、安定したCMP特性が得られる。

【0029】さらにまた、有機粒子の表面に官能基を導入する必要がないので、スラリーの泡化が起こらず、安定したスラリー供給が可能となる。

【0030】なお、本実施形態では、酸化作用を有する無機粒子として二酸化マンガンを用いたが、セリアなどの酸化作用を有する無機粒子を用いても同様な効果が得られる。

【0031】（第2の実施形態）本実施形態では、Wダマシンプ配線を形成する際に用いるW-CMP用スラリーについて説明する。本実施形態のW-CMP用スラリーの研磨粒子は、有機粒子であるPMMAと無機粒子であるベンガラとをそれぞれ粉体の状態で混合（粉体混合）し、メカノフュージョン現象により両粒子を熱的に接着してなる、PMMAとベンガラとの凝集体である。本実施形態のW-CMP用スラリーは酸化剤として過酸化水素を含んでいる。

【0032】低荷重の場合、第1の実施形態と同様の理由により、図5（a）に示すように、ベンガラ5はほとんどW膜3に作用しない。このため、過酸化水素によって脆い酸化膜（ $WO_x$ 膜）4がW膜3の表面に形成されても、W膜3の研磨速度は非常に遅いものとなる。

【0033】一方、高荷重の場合、第1の実施形態と同様の理由により、図5（b）に示すように、ベンガラ5とW膜3との相互作用が大きくなり、さらにベンガラ5中の鉄イオンによる触媒作用によって過酸化水素の酸化力が格段にアップする。その結果、ベンガラ5のケミカル作用、すなわちベンガラ5によるケミカルな研磨が增強され、非常に速い研磨速度でW膜3の研磨が進行する。

【0034】このように無機粒子として触媒作用を有するベンガラを用いることで、第1の実施形態に比べて、容易に荷重依存性をさらに高くでき、かつ容易にオーバーポリッシュマージンをさらに拡大することができる。その他、第1の実施形態と同様の効果が得られる。

【0035】なお、本実施形態では酸化剤の分解を促す

触媒作用を有する無機粒子として、鉄を成分として含むベンガラを用いたが、鉄を成分として含む他の無機粒子、または銀、ルテニウムもしくはチタンを成分として含む無機粒子を用いても同様の効果が得られる。

【0036】（第3の実施形態）図6は、本発明の第3の実施形態に係るA1ダマシンプ配線の形成方法を示す工程断面図である。上記A1ダマシンプ配線は、例えばDRAMや高速ロジックLSIに用いるものである。

【0037】まず、図6（a）に示すように、シリコン基板11上に $SiO_2$ 系の層間絶縁膜12を堆積する。シリコン基板11には図示しない例えばDRAMや高速ロジックLSIのための素子が集積形成されている。シリコン基板11はバルク基板でもSOI基板でも良い。

【0038】次に図6（b）に示すように、層間絶縁膜12の表面に深さ400nmの配線溝13を形成し、次に厚さ15nmのNbライナー膜14を堆積し、その後Nbライナー膜14上に厚さ800nmのCuが添加されたA1膜（A1-Cu膜）15を続けて堆積する。Nbライナー膜14およびA1膜15は例えばスパッタリング法を用いて形成する。

【0039】次に図6（c）に示すように、配線溝13の外部の不要なA1膜15を本発明のA1-CMP用のスラリーを用いたCMP法により除去する（ファーストポリッシング）。

【0040】本発明のA1-CMP用のスラリーの研磨粒子は、有機粒子としてのPMMAと無機粒子としてのアルミナとを粉体混合し、メカノフュージョン現象により両粒子を熱的に接着して、2層構造の凝集体（第1の凝集体）を形成し、その後再度2層構造の凝集体とPMMAとを粉体混合して、メカノフュージョン現象により2層構造の凝集体とPMMAとを熱的に接着してなる3層構造の凝集体（第2の凝集体）である。この3層構造の凝集体を通常のスラリー溶液に添加し、分散させて本発明のA1-CMP用のスラリーが完成する。

【0041】低荷重の場合、図7（a）に示すように、3層構造の凝集体の最表面が研磨力のないPMMAであるために、A1膜15の研磨はほとんど進行しない。

【0042】一方、高荷重の場合、図7（b）に示すように、上記PMMAが粉碎され、2層構造の凝集体のアルミナの多くがA1膜15に作用する。すなわち、アルミナが持つメカニカル研磨作用によるA1膜15の研磨が顕著になる。その結果、非常に速い研磨速度でA1膜15の研磨が進行する。

【0043】このように研磨粒子として3層構造（PMMA/アルミナ/PMMA）の凝集体を用いることで、2層構造の凝集体を用いた場合に比べて、容易に荷重依存性をさらに高くでき、かつ容易にオーバーポリッシュマージンをさらに拡大することができる。その他、第1の実施形態と同様の効果が得られる。

【0044】その後、図6（d）に示すように、配線溝

13の外部の不要なNbライナー膜14およびファーストポリッシングで取り残した不要なAl膜15を通常のCMP法により除去する(セカンドポリッシュ)。

【0045】(第4の実施形態)本実施形態では、Alダマシン配線の形成方法について説明する。第3の実施形態と異なる点は、ファーストポリッシングで使用するスラリーにある。すなわち、これまでの実施形態では母粒子(核粒子)は全て有機粒子であったが、本実施形態では、母粒子(核粒子)として無機粒子、具体的にはシリカを使用し、子粒子として有機粒子、具体的にはPMMAを使用する。

【0046】低荷重の場合、図8(a)に示すように、凝集体の最表面のPMMAはAl膜15と接触せず、かつPMMAは研磨力がないため、Al膜15の研磨はほとんど進行しない。

【0047】一方、高荷重の場合、図8(b)に示すように、PMMAが粉碎され、Alに対して研磨力の大きいシリカが直接Al膜15と接するため、アルミナが持つメカニカル研磨作用によるAl膜15の研磨が顕著になり、その結果として非常に速い研磨速度でAl膜15の研磨が進行する。

【0048】このように研磨粒子として母粒子(核粒子)が無機粒子、子粒子が有機粒子の凝集体を用いることでも、容易に荷重依存性をさらに高くでき、かつ容易にオーバーポリッシュマージンをさらに拡大することができる。その他、第1の実施形態と同様の効果が得られる。

【0049】以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。例えば、第1の実施形態と第2の実施形態とを組み合わせても良い。すなわち、酸化作用を有する無機粒子と酸化剤の分解を促進する無機粒子と有機粒子とが熱接着してなる研磨粒子を含むスラリーを用い、メタルCMPを行っても良い。

【0050】また、上記実施形態では、有機粒子としてメタクリル樹脂の一つであるPMMAからなる粒子を用いたが、他のメタクリル樹脂からなる粒子を用いても良く、さらにメタクリル樹脂と実質的に同等の硬度を有するフェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアセタール樹脂またはポリカーボネイト樹脂からなる粒子を用いても良い。

【0051】また、上記実施形態では、酸化剤として過酸化水素を用いたが、その他にペルオキシ二硫酸アンモニウム(過硫酸アンモニウム)、リン酸、硝酸または硝酸アンモニウムなどの酸化剤も使用可能である。

【0052】また、上記実施形態では、Cu膜、Al膜、Nb膜のCMPについて述べたが、被研磨膜となり得る膜は、上記実施形態で述べたものを含めて、Cu、Al、W、Ti、Mo、Nb、Ta、Ag、V、RuおよびPtからなる元素群から選ばれた金属からなる単層

もしくは積層の金属膜、または前記元素群から選ばれた少なくとも一つの元素を主成分とする合金、窒化物、ホウ化物、酸化物もしくは混合物からなる膜があげられる。

【0053】また、上記実施形態ではいわゆるシングルダマシン配線の場合について説明したが、本発明はデュアルダマシン配線にも適用できる。さらにまた、本発明は配線以外にも、例えばダマシングート型MOSトランジスタのメタルゲート電極のCMP工程にも適用できる。

【0054】さらにまた、上記実施形態には種々の段階の発明が含まれており、開示される複数の構成要件における適宜な組み合わせにより種々の発明が抽出され得る。例えば、実施形態に示される全構成要件から幾つかの構成要件が削除されても、発明の効果の欄で述べられている効果が得られる場合には、この構成要件が削除された構成が発明として抽出され得る。その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々変形して実施できる。

【0055】

【発明の効果】以上詳説したように本発明によれば、低エロージョンかつ高オーバーポリッシングマージンのCMPを実現できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明および従来のスラリーについて、研磨速度、スラリー安定性およびスラリー供給の良否についてまとめた図

【図2】第1の実施形態のスラリーを用いた場合の荷重依存性を説明するための図

【図3】本発明および従来のスラリーを用いた場合のそれぞれの荷重依存性を示す図

【図4】本発明および従来のスラリーを用いた場合のそれぞれのエロージョンの配線幅依存性を示す図

【図5】第2の実施形態のスラリーを用いた場合の荷重依存性を説明するための図

【図6】本発明の第3の実施形態に係るAlダマシン配線の形成方法を示す工程断面図

【図7】第3の実施形態のスラリーを用いた場合の荷重依存性を説明するための図

【図8】第4の実施形態のスラリーを用いた場合の荷重依存性を説明するための図

【図9】メカノフュージョン現象を用いた研磨粒子を製造するために使用する製造装置を示す模式図

【符号の説明】

1…PMMA

2…二酸化マンガン(無機粒子)

3…W膜

4…酸化膜(WO<sub>x</sub>膜)

5…ベンガラ

11…シリコン基板

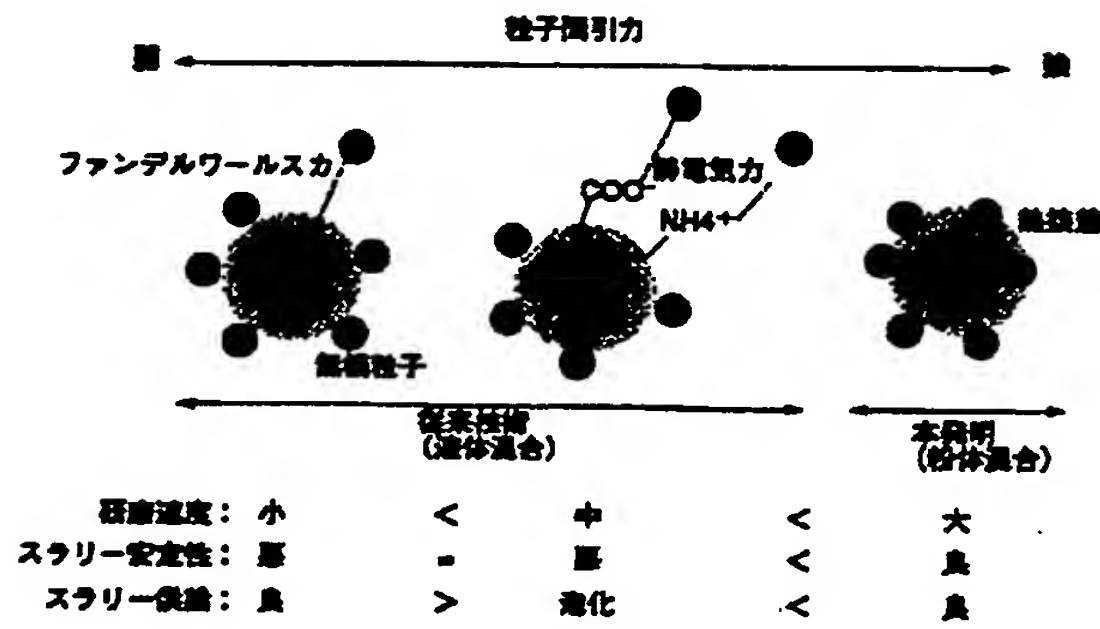
12…層間絶縁膜

13...配線溝

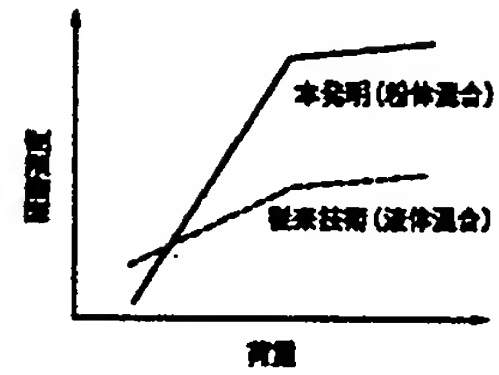
14...Nbライナー膜

15...Al膜(配線)

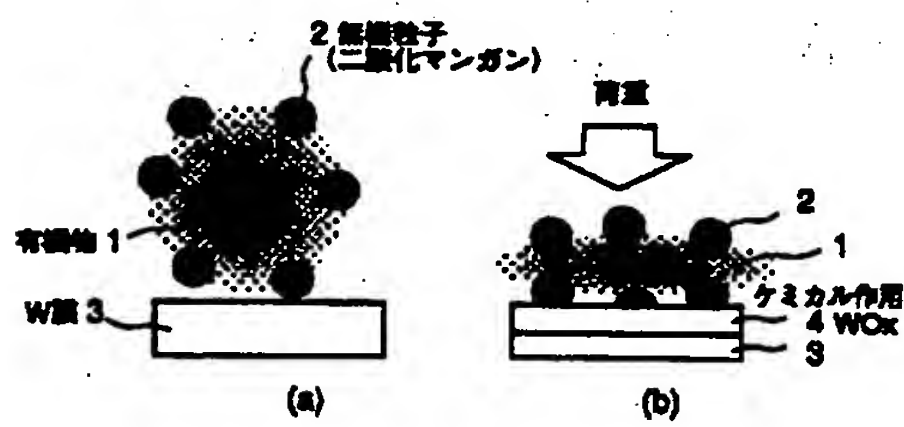
【図1】



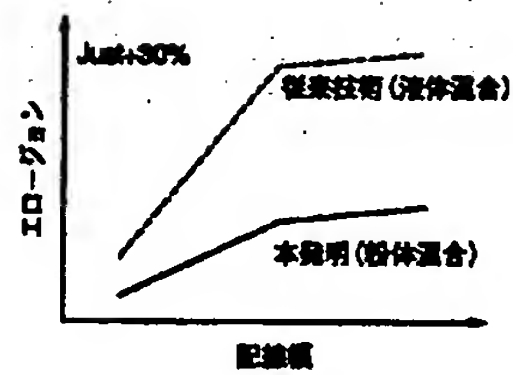
【図3】



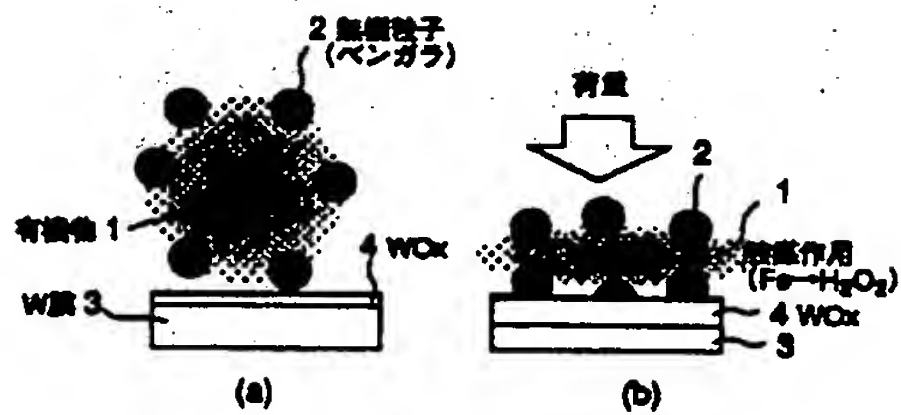
【図2】



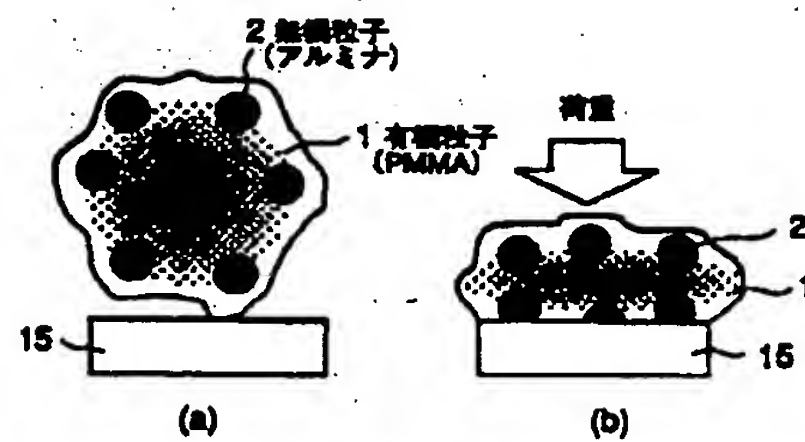
【図4】



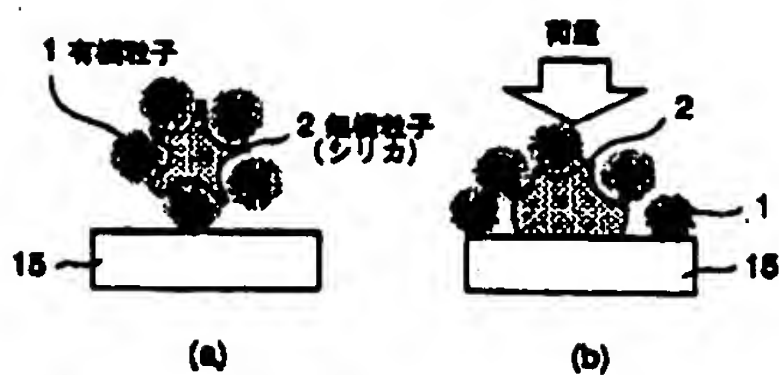
【図5】



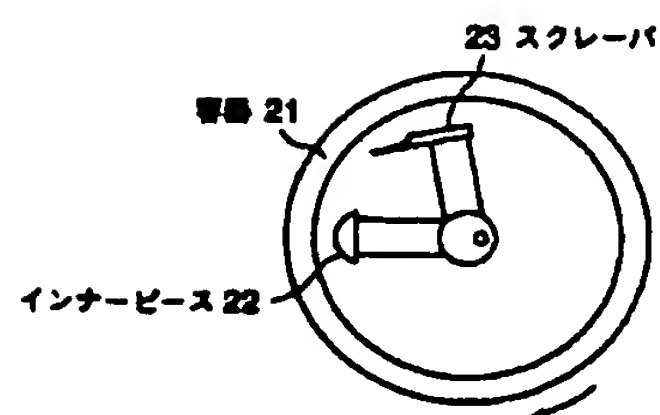
【図7】



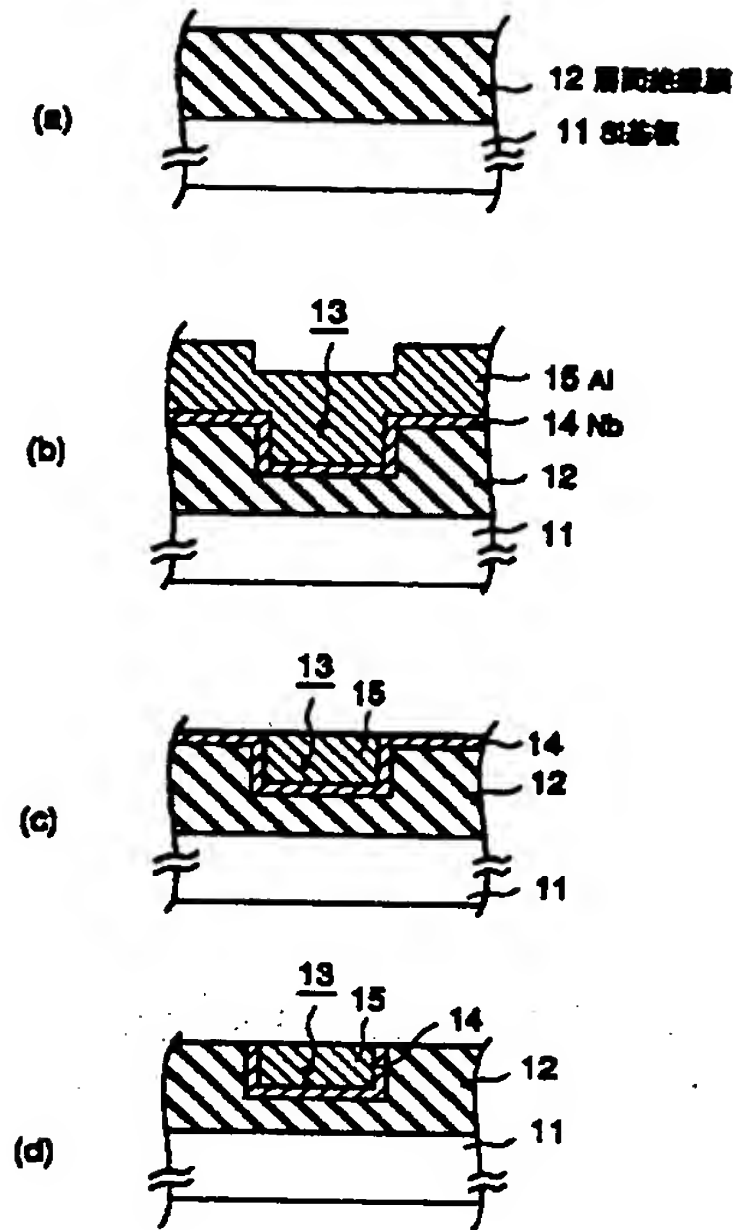
【図8】



【図9】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H01L 21/304

識別記号

622

FI

H01L 21/304

ターム(参考)

622D

622X

21/306

21/306

M

(72) 発明者 矢野 博之

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

(72) 発明者 福島 大

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

Fターム(参考) 3C058 CB01 DA02 DA12 DA17

5F043 AA24 AA26 AA40 DD16 GG10